

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年11 月25 日 (25.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/101864 A1

(51) 国際特許分類: C25D 11/06, 11/18, 11/26, B01J 37/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006099

(22) 国際出願日: 2004 年4 月27 日 (27.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 14 Nov 05  
特願2003-138234 2003 年5 月16 日 (16.05.2003) JP  
特願 2003-393356  
2003 年11 月25 日 (25.11.2003) JP

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 吉田 英夫 (YOSHIDA, Hideo) [JP/JP]; 〒3591132 埼玉県所沢市松が丘2-9-2 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部 健太郎 (ABE, Kentaro) [JP/JP]; 〒1890003 東京都東村山市久米川町5-33-4 株式会社 ワイピーシステム 内 Tokyo

(JP). 左近 清人 (SAKON, Kiyohito) [JP/JP]; 〒1890003 東京都東村山市久米川町5-33-4 株式会社 ワイピーシステム 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 千明 武 (CHIGIRA, Takeshi); 〒1700013 東京都豊島区東池袋1丁目48番10号 Tokyo (JP).

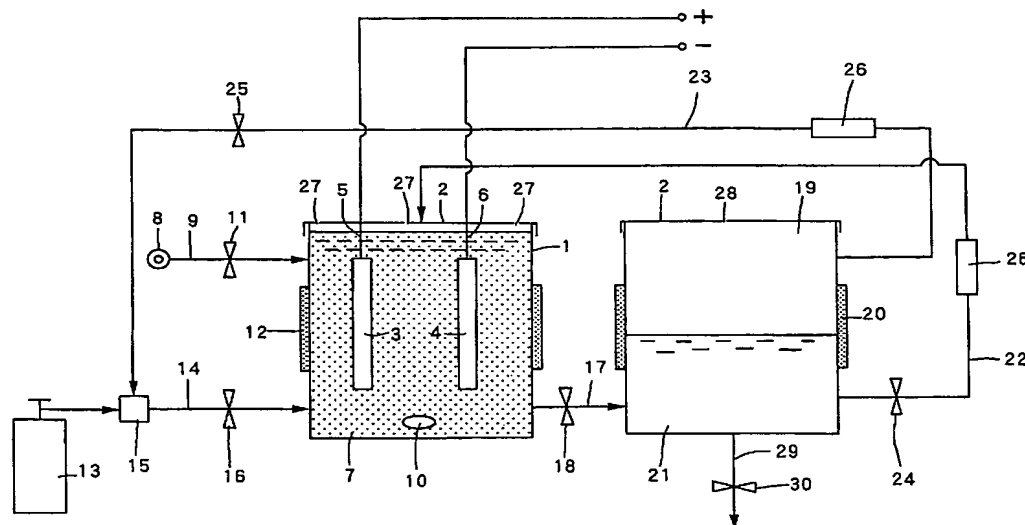
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(54) Title: ANODIC OXIDATION METHOD AND PRODUCTION METHOD FOR TITANIUM OXIDE COATING AND METHOD OF SUPPORTING CATALYST

(54) 発明の名称: 陽極酸化法および酸化チタン皮膜の製造方法並びに触媒の担持方法



(57) Abstract: An anodic oxidation method for carrying out electrolysis in an electrolyte contained in a treating tank (1) with an untreated member (3) as an anode to produce an oxide coating on the surface of the untreated member (3), characterized in that carbonated water with a specified acid concentration produced by dissolving a pressurized carbon dioxide into a specified amount of water (7) is used as the electrolyte, the electrolyte is set to specified pressure and temperature, and sealing restricting ions of an oxide coating are mixed into the electrolyte.

[続葉有]



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

— 補正書・説明書

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

処理槽（１）に收容した電解液中で被処理部材（３）を陽極として電解し、前記被処理部材（３）の表面に酸化皮膜を生成する陽極酸化法において、前記電解液に、所定量の水（７）に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用し、前記電解液を所定の圧力および温度に設定するとともに、前記電解液に酸化皮膜の封孔抑制イオンを混入させることを特徴とする陽極酸化法。

## 明 細 書

陽極酸化法および酸化チタン皮膜の製造方法並びに  
触媒の担持方法

## 5 技術分野

本発明は、例えばアルミニウムやチタンの陽極酸化並びにアルマイト表面の触媒担持に好適で、強酸性若しくは強塩基性の電解液の使用を廃し、電解液として安価で排水処理が容易な炭酸水を使用し、酸化皮膜を安全かつ容易に生成でき、その生成作業の改善と排水処理の合理化を図れるとともに、簡単な方法で酸化皮膜の封孔処理を制御でき、酸化皮膜の染色や触媒担持を合理的かつ容易に行なえ、酸化皮膜の染色方法や触媒体の製造方法に応用できる一方、母材を侵食することなく安全かつ確実に、しかも高精度かつ効率良く触媒担持できるとともに、触媒担持に供した触媒物質や触媒溶液を回収し、それらの再利用を図れるようにした、陽極酸化法および酸化チタン皮膜の製造方法並びに触媒の担持方法に関する。

## 2 0

## 背景技術

例えば、アルミニウムの素地表面に所定厚の酸化皮膜を人工的に生成する陽極酸化法は、処理槽内に硫酸やリン酸等の強酸性の電解液を収容し、該電解液にアルミニウム製の被処理物を収容し、該被処理物を陽極とし、前記電解液との酸化反応によって、アルミニウム

## 2 5

の素地表面に酸化皮膜を生成していた（例えば、特許文献 1 参照）。

しかし、この従来の酸化皮膜生成法は、硫酸や蔞酸等の強酸性の電解液を要し、また電解液の排水に特別な排水設備を要して、生成コストが増大し設備費が  
5 嵩むとともに、有害なガス発生下の作業を強いられるという問題があった。

しかも、高硬度の酸化皮膜を生成する場合は、処理槽の浴温を低温に設定しなければならず、また酸化皮  
1 0 膜成長時の放熱による浴温上昇を防止するため、冷却設備とその冷却運転を要する等して、生成コストや設備費が更に増大し生産性が悪かった。

ところで、前記酸化皮膜は、多孔質のバルク層と、不定形アルミナ（ $Al_2O_3$ ）からなるバリヤ層から  
1 5 なり、表面側のバルク層に微細な孔が多数形成されるが、酸化皮膜はそれ自体耐食性が悪く、また白色ないし無色透明であるため、実用上はその仕上げ処理として、耐食性向上のための封孔処理や、装飾性向上のための染色処理を行なっていた。

このうち、封孔処理は、前記酸化皮膜を高温加圧水蒸気で処理し、若しくは沸騰水中で煮沸する等して、前記細孔を閉塞し若しくは狭小にする方法が採られ（例えば、特許文献 2）、また染色処理は、酸化皮膜を生成後、金属塩を溶解した液中で電解を行  
2 0 ない、金属または金属化合物を細孔内に析出させて着色していた（例えば、特許文献 3 参照）。

しかし、前記封孔処理には、陽極酸化処理槽と別の処理槽と、陽極酸化後の被処理物の移し替えを要し、設備費が嵩むとともに、工程が煩雑になるという問題があった。

- 5        また、従来の封孔処理は、概して耐食性の向上を目的にしているため、高品位の装飾加工や、耐食性と装飾性の双方を備えた加工を実現することが難しかった。

10        このような耐食性と装飾性の調整ないし管理は、酸化皮膜の生成や細孔数および封孔処理によるが、電流密度を調整して所定の酸化皮膜を得ることは難しく、また細孔径を温度管理による水和処理で調整することも難しい。

- 15        一方、前記酸化皮膜は、各種の触媒を担持可能な触媒体として、その利用が各種の分野で注目され、その触媒体の製法が種々提案されている。

20        前記触媒体の製法は、例えば基体であるアルミニウムの表面に陽極酸化によってアルミナ層を形成し、このアルミナ層を10℃～80℃で水和処理し、細孔径を200Å～400Åに孔径調製後、シリカ源含有液に浸漬し、次いで300℃～550℃で焼成し、焼成後、シリカの被覆面に触媒を担持させるようにしていた（例えば、特許文献4および特許文献5参照）。

- 25        しかし、前記従来の触媒体の製法は、種々の工程と温度管理を要して複雑かつ手間が掛かり、設備費

が嵩み製作費が高価になるとともに、水和処理による細孔径の拡張調製に十分な精度を得難く、歩留まりが悪い等の問題があった。

5 一方、近時、光触媒の利用が各分野で注目され、なかでも酸化チタンの利用や開発が注目されている。

この酸化チタンに関しては、従来より種々の製造方法が提案され、このうち陽極酸化法を駆使した製造方法として、例えば純チタン基材またはチタン合金基材をりん酸等の希薄酸性溶液中、所定の電位  
10 で陽極酸化し、この陽極酸化後、酸化性雰囲気中の300℃～800℃の温度で加熱処理するようにしていた（例えば、特許文献6参照）。

しかし、前記酸化チタンの製造方法は、陽極酸化の過程で環境汚染物質として排水規制されている、

15 りん酸を使用するため、特殊の排水処理設備を要し、設備費が嵩むとともに、製作費が高価になるという問題があった。

ところで、自動車の排出ガスの浄化や臭気物質の捕獲手段として、被浄化ガスが流入する反応室の器  
20 壁をアルマイト処理し、そのアルマイト表面に触媒を担持させた、アルマイト触媒反応器が知られ、その触媒として、白金族金属およびその合金、金、パラジウム等の金属触媒が使用されている（例えば、特許文献4、5、7参照）。

25 このうち、パラジウムは塩化パラジウムから生成され、触媒効果が高いため良く使用されるが、水へ

の溶解度が低く、また水溶液中では水和物を形成するため、触媒担持能力が低下する問題がある。

このため、パラジウムを通常はアセトンやエタノール等の有機溶媒に溶解して、触媒担持するため、  
5 触媒担持溶液が高価になり、また塩化パラジウムを塩酸等の酸性溶液に溶解して、アルマイトに担持させる際、アルマイトを侵食してしまう等の問題があって採用できない。

#### 1 0 先行技術の開示

##### 特許文献 1

特開平 9 - 1 7 6 8 9 2 号公報

##### 特許文献 2

特開 2 0 0 0 - 2 1 2 7 9 7 号公報

##### 1 5 特許文献 3

特開 2 0 0 0 - 5 5 7 9 4 号公報

##### 特許文献 4

特開平 1 0 - 7 3 2 2 6 号公報

##### 特許文献 5

##### 2 0 特開平 1 0 - 7 3 2 2 7 号公報

##### 特許文献 6

特開平 8 - 2 4 6 1 9 2 号公報

##### 特許文献 7

特開平 1 0 - 8 0 6 2 2 号公報

2 5 したがって、本発明の主な目的は、前述の問題を解決し、例えばアルミニウムやチタンの陽極酸化並びに

アルマイト表面の触媒担持に好適で、強酸性若しくは強塩基性の電解液の使用を廃し、電解液として安価で排水処理が容易な炭酸水を使用し、酸化皮膜を安全かつ容易に生成でき、その生成作業の改善と排水処理の合理化を図れるとともに、簡単な方法で酸化皮膜の封孔処理を制御でき、酸化皮膜の染色や触媒担持を合理的かつ容易に行なえ、酸化皮膜の染色方法や触媒体の製造方法に応用できる、陽極酸化法を提供することである。

1 0       本発明の他の目的は、環境基準に適合した安全な電解液を安価に得られ、酸化チタン皮膜を安全かつ容易に形成でき、作業の改善を図れるとともに、環境汚染を招くことなく安全かつ簡単に排水でき、排水処理の合理化を図れる、酸化チタン皮膜の製造方法を提供することである。

1 5       本発明の更に他の目的は、例えばアルマイト表面の触媒担持に好適で、安価な素材で触媒担持溶液を作製でき、母材を侵食することなく安全かつ確実に、しかも高精度かつ効率良く触媒担持できるとともに、触媒担持に供した触媒物質や触媒溶液を回収し、それらの再利用を図れる、触媒の担持方法を提供することである。

#### 発明の開示

2 5       本発明の陽極酸化法は、処理槽に收容した電解液中で被処理部材を陽極として電解し、前記被処理部材の



表面に酸化皮膜を生成する陽極酸化法において、前記電解液に、所定量の水に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用し、前記電解液を所定の圧力および温度に設定するとともに、前記電解液に酸化皮膜の封孔抑制イオンを混入させて、被処理部材を移し替えることなく、酸化皮膜の形成と封孔処理およびその封孔処理の抑制を同時に行なえ、これらの処理を合理的かつ迅速に行なえとともに、簡単な方法で酸化皮膜の封孔処理を制御でき、細孔を利用した酸化皮膜の所望の染色や触媒担持を合理的かつ的確に行なえる。

しかも、電解液を安価に得られ、酸化皮膜を安全かつ容易に生成でき、作業の改善を図れるとともに、電解液の使用後は減圧処理することで安全かつ簡単に排水でき、特別な排水設備を要することなく、排水処理の合理化を図れる。

また、本発明の陽極酸化法は、前記酸化皮膜生成と、該酸化皮膜の封孔処理と、該酸化皮膜の封孔抑制処理とを同時に実行させ、被処理部材を移し替えることなく、これらの処理を合理的かつ迅速に行なうとともに、簡単な方法で酸化皮膜の封孔処理を制御でき、細孔を利用した酸化皮膜の染色や触媒担持を合理的かつ的確に行なえる。

更に、本発明の陽極酸化法は、前記封孔抑制イオンを介して、前記酸化皮膜の封孔処理を制御可能にし、簡単かつ安価な方法で前記制御を実現する。

本発明の陽極酸化法は、前記封孔および封孔抑制処理した酸化皮膜を前記電解液中に所定時間浸漬し、酸化皮膜の細孔を拡張調製可能にして、従来のような温度管理を伴う水和反応による細孔の拡張調製法に比べ、被処理部材を移し替える面倒や煩雑な温度管理の必要がなく、容易かつ迅速に行なえる。

また、本発明の陽極酸化法は、前記封孔および封孔抑制処理した酸化皮膜の細孔に、所定の染料を析出し若しくは吸着させ、または所定の触媒種を担持させて、細孔を利用した酸化皮膜の所望の染色や触媒担持を合理的かつ的確に行ない、新たな酸化皮膜の染色方法と、触媒体の製造方法に応用できる。

更に、本発明の陽極酸化法は、前記触媒種が粉末状のチタンまたはチタン合金であり、アルミニウムやチタン、マグネシウム等の母材に対し、緻密かつ安定した触媒体を得られる。

本発明の陽極酸化法は、超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を電解液として使用し、薄厚で緻密な酸化皮膜を得られる。

本発明の酸化チタン皮膜の製造方法は、処理槽に收容した電解液中でチタンまたはチタン合金を陽極として電解し、前記チタンまたはチタン合金の表面に酸化チタン皮膜を形成する酸化チタン皮膜の製造方法において、前記電解液に、所定量の水に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水

を使用し、環境基準に適合した安全な電解液を安価に得られ、酸化チタン皮膜を安全かつ容易に形成でき、作業の改善を図れるとともに、電解液の使用後は減圧処理することで、環境汚染を招くことなく安全かつ簡単に排水でき、また特別な排水設備を要することなく、排水処理の合理化を図れる。

また、本発明の酸化チタン皮膜の製造方法は、超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を、電解液として使用し、  
1 0 薄厚で緻密な酸化チタン皮膜を得られる。

本発明の触媒の担持方法は、被処理部材の酸化皮膜を触媒物質を含む触媒担持溶液に接触し、前記酸化皮膜表面に触媒を担持させる触媒の担持方法において、前記触媒担持溶液を、触媒物質を含む炭酸水で形成し、  
1 5 前記触媒担持溶液を、安価な素材である水に二酸化炭素を溶解して得られる炭酸水で作製し、これを容易かつ安価に作製し得るとともに、所定の酸性濃度に調製した炭酸水に触媒物質を安価かつ容易に溶解し、従来のように触媒物質を高価なアセトンやメタノール等の  
2 0 有機溶媒に溶解させる不合理を解消し、かつ前記炭酸水によって酸化皮膜の侵食を防止し、安全かつ確実に触媒担持し得る。

また、本発明の触媒の担持方法は、前記触媒担持を高圧下で行ない、触媒物質を酸化皮膜に高効率に浸透

させ、触媒担持を高精度かつ能率良く行なわせ、触媒担持の品質の向上と生産性の向上を図れる。

5 更に、本発明の触媒の担持方法は、前記炭酸水を高酸水とし、触媒担持溶液を所定の酸性濃度に速やかに調製し得るとともに、前記触媒担持の高圧環境を高圧炭酸水で形成することで、例えば超臨界二酸化炭素のみの高圧環境設定に比べ、比較的簡単に環境設定し得る。

10 本発明の触媒の担持方法は、前記高圧の触媒担持溶液を降圧して炭酸水と触媒物質に分離し、これらから二酸化炭素と触媒物質とを回収するようにして、二酸化炭素と触媒物質との有効利用を図り、その合理化と生産性の向上を図れる。

15 また、本発明の触媒の担持方法は、前記炭酸水から分離した水を排水可能にし、中和設備などの特別な排水設備を要することなく、かつ環境汚染を心配することなく排水可能にする。

20 本発明の上述した目的と特徴および利点は、添付図面に基づく以下の詳細な説明から、一層明らかとなるう。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明をアルミニウム製品の陽極酸化処理に適用した実施形態を示す説明図である。

25 第2図は、本発明の第2の実施形態を示す説明図で、処理槽の外部で電解液を生成し、これに封孔抑制イオ

ンを混入させ、これら进行处理槽に供給している。

第3図は、本発明の第3の実施形態を示す説明図で、耐圧かつ密閉した処理槽に超臨界または亜臨界二酸化炭素を導入し、これに水を溶解して電解液を生成するとともに、これに封孔抑制イオンを混入し、更に界面活性剤を添加して陽極酸化処理している。

第4図は、本発明の第4の実施形態を示す説明図で、チタンまたはチタン合金を陽極に接続して電解し、その表面にチタン皮膜を形成するようにしている。

第5図は、本発明の第5の実施形態を示す説明図で、本発明の触媒の担持方法に適用した陽極酸化皮膜形成装置を示している。

第6図は、第5図の陽極酸化皮膜形成装置を使用した触媒担持前の状況を示す正面図である。

第7図は、第5図の陽極酸化皮膜形成装置を使用した触媒担持中の状況を示す正面図である。

第8図は、第5図の陽極酸化皮膜形成装置を使用した触媒担持後の状況を示す正面図である。

## 20 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を被処理部材であるアルミニウム若しくはその合金の陽極酸化法に適用した図示の実施形態について説明すると、第1図において1はステンレス鋼製の有底の処理槽で、その内面を塩化ビニール等でライニングしており、その上側の開口部に蓋体2が着脱可能に装着されている。

前記処理槽 1 内に、陽極酸化皮膜の生成対象であるアルミニウム製の被処理部材 3 と、鉛板等の陰極材料 4 とが、引掛け 5, 6 を介して出し入れ可能に吊り下げられ、それらに電源装置の正極と負極が接続されている。

前記浴槽 1 内に電解液の生成素材である水道水、蒸留水等の水 7 が收容され、その上部周面に給水源 8 に連通する給水管 9 が接続されている。

1 0 図中、10 は処理槽 1 の底部に收容したスターラ等の攪拌子、11 は給水管 9 に介挿した開閉弁、12 は処理槽 1 の周面に装着したヒータで、前記水 7 を所定温度、実施形態では 30 ~ 40 °C に加熱可能にしている。この場合、前記温度に加温した温水を処理槽 1 へ供給してもよい。

1 5 前記処理槽 1 の外部に、電解液の生成素材として、安全で安定した加圧液体若しくは加圧気体である、例えば二酸化炭素を收容したガス容器 13 が設置され、そのガス導管 14 が圧縮ポンプ 15 および開閉弁 16 を介して、処理槽 1 の下部周面に接続されている。

2 0 前記圧縮ポンプ 15 は、前記二酸化炭素を所定圧、実施形態では二酸化炭素を大気圧以上から亜臨界または超臨界圧 (7.4 MPa) 以上に加圧可能にし、前記二酸化炭素を処理槽 1 内に供給し、かつこれに前記水 7 を溶解させて、電解液である炭酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) 水を生成可能にしている。

2 5

また、前記処理槽 1 内に適宜手段を介して、酸化皮

膜の封孔抑制ないし阻害イオン、例えば塩素イオン、硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、リン酸イオン ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) およびフッ素イオン ( $\text{F}^-$ ) を供給可能にしている。

5 前記封孔抑制イオンとして、実施形態では塩素イオンを用い、そのために前記水 7 に塩酸 ( $\text{HCl}$ ) を所定量供給して作成している。この場合、例えば塩素イオンを含有する水道水を用いれば、該イオンを容易かつ安価に得られる。

10 前記処理槽 1 の下部に連通管 17 が接続され、該管 17 に開閉弁 18 が介挿され、その下流側端部を貯留タンク 19 に接続している。

15 前記貯留タンク 19 は、前記処理槽 1 と実質的に同一かつ略同容積に構成され、その周面にヒータ 20 を装着していて、前記タンク 19 内に収容した貯留液 21 を所定温度に加熱可能にしている。

実施形態では貯留液 21 を略  $50^\circ\text{C}$  に加熱し、該貯留液 21 の主成分である炭酸水を水と二酸化炭素に分解可能にしている。

20 前記貯留タンク 19 の上下周面にリターンパイプ 22, 23 が接続され、それらの他端が前記処理槽 1 と圧縮ポンプ 15 に接続され、これらに前記分解した水と二酸化炭素を還流可能にしている。

25 図中、24, 25 は前記リターンパイプ 22, 23 に介挿した開閉弁、26 はリターンパイプ 22, 23 に介挿したフィルタ若しくはイオン交換樹脂、27, 28 は蓋体 2, 2 に形成した抜気孔である。

前記貯留タンク 19 の下部に排出管 29 が接続され、その下流側端部が下水道に連通しており、30 は前記排出管 29 に介挿した開閉弁である。

5       なお、この実施形態は、本発明を陽極酸化皮膜の生成過程に適用しているが、陽極酸化法と実質的に同様な原理の電解研磨に適用することも可能である。

10       このように構成した陽極酸化法は、開閉可能な処理槽 1 と、該処理槽 1 に水 7 を供給可能な給水源 8 と、前記処理槽 1 に液体若しくは気体状、実施形態では密度の高い液体二酸化炭素を供給可能なガス容器 13 と、酸化皮膜の封孔抑制ないし阻害イオン生成剤と、前記陽極酸化皮膜生成処理後の処理液を一時的に収容可能な貯留タンク 19 とを要する。

15       すなわち、従来の硫酸や硝酸等による強酸性の電解液の使用を廃し、安価かつ安全な水 7 と二酸化炭素を用いることで、生成コストを低減でき、また有害なガス発生下での作業環境を改善し、作業の安全性を図れるとともに、強酸性の電解液の使用を廃することで、従来の中和設備のような特別な排水設備  
20       を要せず、設備費の低減を図れる。

25       しかも、後述のように酸化皮膜の形成と、該皮膜の細孔の封孔処理とを同時に行なえるから、これらの工程を別々に行なう面倒や、各処理槽に被処理部材をいちいち移し替える面倒がなく、これを合理的に行なえる。

更に、炭酸水の電解液を攪拌子 10 を介して常時



攪拌することで、電解液に微細な気泡が大量に生成され、この気泡の移動によって浴温の放熱を促し、その昇温を防止する。

したがって、例えば酸化皮膜の成長に伴う電解液の温度上昇を防止し、その一定の温度状態を維持することで、酸化皮膜生成が安定し、良質な酸化皮膜を得られる一方、このための冷却手段を省略し、若しくはその小能力化を図れる。

また、陽極酸化および封孔処理後の処理液は、後述のように貯留タンク 19 で水と二酸化炭素に分解され、それらを処理槽 1 および圧縮ポンプ 15 に還流して、再利用しているから、それらの有効利用と消費の節減を図れる。

次に、前記処理装置によって被処理部材 3 を陽極酸化および封孔処理する場合は、被処理部材 3 を予め前処理し、脱脂およびエッチング若しくは化学研磨または電解研磨、或いは梨地加工後の被処理部材 3 を処理槽 1 内に收容し、これを電源装置の正極に接続する。

この後、蓋体 2 を装着し、給水源 8 から水 7 を処理槽 1 へ供給し、該水 7 の中に前記被処理部材 3 を浸漬する。

前記水 7 を定量供給後、該水 7 に酸化皮膜の封孔抑制イオン生成剤として、塩素イオン生成剤である塩酸（HCL）を所定量供給し、該水 7 の中に塩素イオンを生成し拡散させる。

そして、前記ガス容器 13 から二酸化炭素を処理槽 1 へ供給し、これを圧縮ポンプ 15 で所定圧、実施形態では大気圧以上に加圧し、更にヒータ 12 を介して前記水 7 を 30 ~ 40 °C に加熱する。

- 5        また、これと前後して攪拌子 10 を作動し、電解液 7 を攪拌して、その温度分布と酸性濃度分布および塩素イオン分布を均一化する。

10        このようにすると、前記二酸化炭素が攪拌子 10 の攪拌と相俟って、処理槽 1 の水中 7 をバブリング状態で旺盛に上昇し、該水 7 に溶解して炭酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) を生成し、前記水 7 を酸性化する。

15        この場合、前記二酸化炭素は大気圧以上に加圧され、また前記水 7 が加熱されて、二酸化炭素の溶解を促すから、前記水 7 の酸性濃度が上昇し、酸化皮膜生成に十分な酸性 (pH 3 ~ 4) 濃度を速やかに形成する。

      なお、前記炭酸水の酸性濃度は、使用に伴って経時的に低下するから、適時二酸化炭素を送り込み、所定の酸性濃度を維持させる。

20        このような状況の下で被処理部材 3 に正電流を通電すると、被処理部材 3 が前記酸性化した電解液と酸化反応し、その素地表面に不定形アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の陽極酸化皮膜が形成され、同時に該酸化皮膜が抑制下で封孔処理される。

25        すなわち、前記酸化皮膜の生成に伴って、被処理部材 3 の表面に多孔質のバルク層と、不定形アルミナ

( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) からなるバリヤ層が形成され、表面側のパルク層に微細な孔が多数形成される。

前記生成した酸化皮膜は、炭酸水の加圧かつ加熱下で、その一部が水和反応し、前記細孔に水和物が生成され、これが成長ないし膨張して細孔を塞ぎ、若しくは狭小にして封孔処理する。

その際、前記炭酸水に拡散した塩素イオンは、水分子と引き合い、数個の水分子によって囲まれて水和し、他のイオンと離れた状態で存在して、細孔の水和物であるパイライト若しくはペーマライトの成長ないし膨張を抑制し、前記封孔処理を抑制する。

この場合、塩素イオンによる封孔処理の抑制度は、塩素イオン濃度や電解液の温度および圧力に関係し、塩素イオン濃度が高く、また電解液の温度および圧力が高くなるにしたがい、封孔処理の抑制効果が増大する。

したがって、塩素イオン濃度や電解液の温度および圧力を個々にまたは相互に有機的に調整することで、細孔を精密に調製可能になる。

例えば塩素イオン濃度を可及的に低下し、封孔処理の非抑制状態、つまり通常の封孔処理状態から塩素イオン濃度を許容範囲内で可及的に上昇させ、封孔処理の高抑制状態、つまり非封孔処理状態の広い範囲に亘る制御が可能になり、この後の細孔を介在した酸化皮膜の多様な染色や触媒担持を合理的に行なえる。

前記細孔の密度制御後、例えば酸化皮膜を炭酸水中

に所定時間浸漬させて置けば、バルク層からバリア層に亘る細孔部が炭酸水で酸化されて侵食され、当該部を拡張調製できる。したがって、従来の熱水浸漬による拡張調製のような、別個の処理槽や被処理部材 3 の面倒な移し替えを要しない。

5            こうして、前記陽極酸化および酸化膜の封孔処理並びに封孔抑制処理を同時に所定時間実行し、十分な厚さと細孔密度の陽極酸化皮膜を得たところで、二酸化炭素の供給を停止し、攪拌子 10 の駆動を停止して、  
10          開閉弁 18 を開弁する。

          このようにすると、処理槽 1 内が減圧され、前記二酸化炭素の溶解度が低下し、その処理液が連通管 17 に導かれて貯留タンク 19 へ押し出され、その全量が貯留タンク 19 へ移動したところで、開閉弁 18 を閉  
15          弁する。

          このため、前記貯留タンク 19 内の貯留液 21 が処理槽 1 の収納時よりも減圧され、二酸化炭素の溶解度が低下するため、その酸性濃度が急速に低下し、環境への実害の惧れがなくなる。そこで、開閉弁 30 を開  
20          弁し、前記貯留液 21 を排出管 29 から下水道へそのまま排出することができる。

          その際、貯留液 19 内に例えば重金属が存在する場合、前記貯留液 21 中から二酸化炭素が消失することで、炭酸水から分離し、前記タンク 19 内に沈殿する  
25          したがって、排出管 29 に設けたフィルタ（図示略）を介して、他の異物や酸化皮膜と一緒に回収可能

になり、前記排水の安全性を確保し、環境汚染を防止するとともに、その回収後は通常の廃棄物として処理し得る。

5 一方、前記実施形態では貯留液 21 を再利用することができ、その場合はヒータ 20 を加熱し、貯留タンク 19 内の貯留液 21 を略 50℃ に加熱する。

このようにすると、貯留液 21 の炭酸水が二酸化炭素と水に分離され、これらが気液二層に分離される。

10 つまり、気体状の二酸化炭素が上位に位置し、水が下位に位置する。

そこで、開閉弁 25、26 を開弁すれば、前記分解した二酸化炭素と水が、リターンパイプ 22、23 に導かれて、処理槽 1 および圧縮ポンプ 15 へ移動し、それらの再利用が可能になる。

15 その際、前記二酸化炭素と水は、各リターンパイプ 22、23 に介挿したフィルタ 26、26 によって、重金属や酸化皮膜、異物を除去される。

20 この場合、前記分解によって貯留液 21 から二酸化炭素が完全に抜け出るから、前記重金属や酸化皮膜等が完全に沈殿し、これらを精度良く回収できる。

なお、処理槽 1 の処理液を排出後、蓋 2 を開け、前記陽極酸化および封孔処理後の被処理部材 3 を取り出し、これを次期処理工程である染色工程または触媒体製造工程の処理槽へ移動する。

25 前記染色方法や触媒体製造方法は、従来の方法と実質的に同一であり、このうち染色方法は酸化皮膜の多

孔性を利用した公知の浸漬法や、金属塩を溶解した液中で電解を行ない、金属または金属化合物を皮膜の細孔内に析出させる公知の電解着色法その他、染色液を処理物に吹き付ける吹き付け染色法や、染色液を処理物に塗り付ける塗布染色法等を採用することができる。

これらの染色方法では、酸化皮膜の細孔径および細孔密度が前述のように調製されているから、所望の染料を所望位置に的確に着色でき、確実な装飾ないし意匠効果を得られるとともに、前記染料が細孔に円滑かつ確実に浸透し、安定した着色状態を得られる。

一方、触媒体製造方法には、酸化皮膜の多孔性を利用した公知の触媒体の製法を採用し得る。

この触媒体の製法では、酸化皮膜の細孔径および細孔密度が前述のように調製されているから、所望の触媒種を所望位置に的確に担持可能な担体を得られ、確実かつ安定した触媒体を得られるとともに、前記触媒種が細孔に円滑かつ確実に浸透し、安定した触媒作用を得られる。

この場合、前記触媒種として所定粒径の酸化チタン粉末を使用し、該粉末を前記細孔に担持させれば、光触媒機能を有する金属基材を得られ、そのようにして得られた金属基材は、同様に製造された従来のものに比べ、所望の色調を容易に得られる利点がある。

第2図乃至第8図は本発明の他の実施形態を示し、前述の実施形態の構成と対応する部分に、同一の符号を用いている。

このうち、第 2 図は本発明の第 2 の実施形態を示し、この実施形態は処理槽 1 の外側に電解液生成器 3 1 を設置し、該生成器 3 1 に前記ガス導管 1 4 と給水管 9 を接続し、該生成器 3 1 に導入した二酸化炭素と水とを反応させて、電解液である炭酸水 3 2 を生成する。

次に、前記炭酸水 3 2 に酸化皮膜の封孔を抑制する塩素イオンの生成剤である塩酸（HCL）を所定量供給し、これを導管 3 3 を介して処理槽 1 へ供給している。

1 0 この場合、塩酸（HCL）の代わりに、例えば塩素イオンを含有する水道水を用いることも可能であり、そのようにすることで容易かつ安価に塩素イオンを得られる。

1 5 図中、3 4 は導管 3 3 に介挿した開閉弁、3 5 は蓋体 2 に取り付けた排気弁で、処理槽 1 の上部に設けた液面センサ 3 6 の検出作動によって開弁し、電解液 3 2 と蓋体 2 との間に滞留した二酸化炭素を外部へ排出するとともに、電解液 3 2 の溢出を防止可能にしている。

2 0 すなわち、この実施形態は外部の電解液生成器 3 1 によって、電解液である炭酸水を生成し、これに塩素イオンの生成剤を処理槽 1 に供給することで、炭酸水および塩素イオン生成の容易化と、炭酸水生成設備のコンパクト化と低廉化を図るようにしている。

2 5 また、前記蓋体 2 を屈曲かつ伸縮自在な蛇腹状に構成し、該蓋体 2 を介して処理槽 1 の開口部を一部を残

して閉塞し、かつその先端部を電解液 3 2 中に没入させて、処理槽 1 の開口部の大半を閉塞している。

5       そして、陽極酸化皮膜生成および酸化皮膜の封孔およびその抑制処理時は、図示のように処理槽 1 を半密閉状態にし、電解液 3 2 と蓋体 2 との間に滞留した二酸化炭素の流出を可及的に抑制し、一定以上滞留した二酸化炭素を前記排気弁 3 5 で排出し、作業の安全性と電解液 3 2 の溢出防止を図っている。

1 0       この場合、処理槽 1 の上部に滞留した二酸化炭素を前記電解液生成器 3 1 へ還流すれば、その有効利用を図れる。

      また、ガス導管 1 4 と別個に二酸化炭素を直接処理槽 1 へ送り込めば、電解液 3 2 の酸性濃度を一定に維持させることができる。

1 5       第 3 図は本発明の第 3 の実施形態を示し、この実形態は処理槽 1 および貯留タンク 1 9 を密閉可能な耐圧構造に構成し、このうち処理槽 1 に二酸化炭素と水 7 を独自若しくは同時に導入し、これを超臨界または亜臨界状態に形成可能にしている。

2 0       また、貯留タンク 1 9 は処理槽 1 の処理流体を一時的に貯留し、かつその処理流体を気液分離して再生し、この再生した水と二酸化炭素を処理槽 1 と圧縮ポンプ 1 5 へ還流させ、再利用可能にしている。

2 5       前記処理槽 1 に脱脂前の被処理部材 3 を收容し、該槽 1 を密閉後に二酸化炭素を導入し、該二酸化炭素を圧縮ポンプ 1 5 およびヒータ 1 2 を介して超臨界状態、



つまり 7. 4 MPa および 31 °C 以上に形成し、被処理部材 3 を脱脂洗浄する

5 前記脱脂洗浄後、開閉弁 18 を開弁し、洗浄後の二酸化炭素を貯留タンク 19 へ送り出し、開閉弁 18 を閉弁後、処理槽 1 に所定量の水 7 と二酸化炭素を導入し、これらを溶解して炭酸水を生成する。

そして、前記炭酸水に酸化皮膜の封孔を抑制する塩素イオンの生成剤である塩酸 (HCl) を所定量供給し、更に所定の界面活性剤を添加して、超臨界二炭素  
10 のエマルジョン状態を形成する。

なお、塩酸 (HCl) の代わりに、例えば塩素イオンを含有する水道水を用いることも可能であり、そのようにすることで、容易かつ安価に塩素イオンを得られる。

15 この場合、処理槽 1 内が高圧状態であるから、それだけ水 7 に対する二酸化炭素の溶解度が上昇し、炭酸水の酸性濃度が上昇する。

そして、攪拌子 10 を作動して電解液を攪拌し、該電解液中に微細かつ多量の気泡を生成させるとともに、  
20 被処理部材 3 に正電流を通電し、前記脱脂処理した被処理部材 3 が電解液と酸化反応して、その素地表面に不定形アルミナ ( $Al_2O_3$ ) の陽極酸化皮膜を生成する。

一方、前記陽極酸化皮膜の生成時は、処理槽 1 内が高圧かつ加温状態に置かれているから、前記酸化皮膜  
25 が封孔処理され、同時にその封孔処理が前記塩素イオ

ンによって抑制される。

したがって、この場合の封孔処理は、事実上、塩素イオンによって制御されることとなり、その制御は塩素イオン濃度や処理槽 1 の圧力、温度を調整することで行なう。

ただ、この実施形態の場合は、処理槽 1 内が第 1 の実施形態に比べ、高圧かつ加温状態に置かれているから、封孔処理が活発かつ精密に行なわれ、その抑制作用が相対的に低下するので、前記封孔処理の制御に注意を要する。

そして、所定時間処理後、通電を停止し、かつ開閉弁 18 を開弁して、気液二層に分離した水 7 と二酸化炭素とを貯留タンク 19 へ送り出す。

その際、処理槽 1 の系内に一定の流れが発生し、これで被処理部材 3 を洗浄するとともに、その乾燥を促し、従来の陽極酸化処理後の水洗いを省ける。

なお、処理槽 1 の処理液を排出後、蓋 2 を開け、前記陽極酸化および封孔処理後の被処理部材 3 を取り出し、これを次期処理工程である染色工程または触媒体製造工程の処理槽へ移動する。前記染色方法および触媒体製法は、前述の方法と実質的に同一である。

第 4 図は本発明の第 4 の実施形態を示し、この実施形態は本発明を陽極酸化を駆使した酸化チタンの製法に適用している。

すなわち、処理槽 1 内に純水または蒸留水 7 と、加圧流体である二酸化炭素を供給し、電解液として炭酸

水を生成するとともに、この電解液中に洗浄および酸洗いた陽極酸化対象の被処理部材 3 であるチタンまたはチタン合金と、白金板等の陰極材料 4 とを浸漬し、これらを電源装置の正極および負極に接続している

5       そして、前記陽極と陰極との間に所定電圧を印加して電解し、被処理部材 3 であるチタンまたはチタン合金の表面に酸素と化合した酸化チタン膜を形成させる

10       前記酸化チタンの膜厚は、電解液の種類や温度、電圧、電解時間により変化し、数オングストローム乃至数ミクロンである。

15       前記酸化チタン膜は、屈折率の高い透明な膜を形成しており、この皮膜がプリズムの役割を果たして、光線を屈折し、光が干渉し合うことで、種々の色調を奏する。

20       前記酸化チタン膜を形成後、前述と同様に処理液を貯留タンク 19 へ排出し、貯留タンク 19 内の貯留液 21 を減圧し、その酸性濃度を低下して、これを排出管 29 から下水道へそのまま排出する。したがって、電解液として、りん酸等を使用する従来の方法のような特殊の排水処理設備を要しない。

25       なお、前記電解液として、超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解した、所定酸性濃度の炭酸水を使用すれば、前記酸化チタン膜の形成が促され、極めて薄幕で緻密な酸化チタン膜を迅速に得られる。

第 5 図乃至第 8 図は本発明の第 5 の実施形態を示し、

この実施形態は被処理部材 3 であるアルミニウムの表面に、陽極酸化によってアルマイトを形成し、そのアルマイト表面に金属触媒であるパラジウムを担持するようにしている。

- 5        実施形態では、前記加圧ポンプ 15 を介して、前記二酸化炭素を大気圧以上から超臨界圧 7.4 MPa 以上に加圧可能にされ、その所定圧の二酸化炭素を処理槽である電解槽 1 へ供給し、これに前記給水管 9 からの水を溶解させて、電解液である炭酸水
- 10        ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) を生成可能にしている。

前記電解槽 1 の上部に、アルミニウム板からなる被処理部材 3 と、鉛板等の陰極部材 4 が吊り下げられ、これらは電源装置の正極と負極に接続されていて、これらが前記電解液中に浸漬可能にされている。

- 15        図中、37 は電解槽 1 の底部に接続した排出管で、下水道に連通しており、該排出管 37 に開閉弁 38 が介挿されている。

- 20        39 は被処理部材 3 の陽極酸化処理後、触媒担持処理前に電解槽 1 に収容した触媒担持溶液で、実施形態では触媒生成物である塩化パラジウム ( $\text{PdCl}_2$ ) の水溶液を使用しており、該触媒担持溶液 39 と一緒に蒸留水 40 を電解槽 1 に収容している。

- 25        41 は触媒担持処理中、前記触媒担持溶液 39 と蒸留水 40 を収容した電解槽 1 に、高圧二酸化炭素を供給して形成した高圧炭酸水で、実施形態では 10 MPa、80 °C に形成している。

このように構成した酸化皮膜生成装置を兼ねる触媒担持装置によって、被処理部材 3 に触媒を担持する場合は、先ず被処理部材 3 の表面を陽極酸化する。

すなわち、被処理部材 3 を予め脱脂および洗浄  
5 し、これを陰極部材 4 と共に電解槽 1 の上部に吊り下げ、これらを電源装置に接続し、蓋体 2 を装着する。

この後、給水源 8 から電解槽 1 へ水を供給し、該水中に被処理部材 3 と陰極部材 4 とを浸漬したところ  
1 0 で、ガス容器 1 3 から二酸化炭素を電解槽 1 へ供給し、該二酸化炭素を水に溶解して、電解槽 1 内に電解液である炭酸水を形成する。この状況は第 5 図のようである。

その際、加圧ポンプ 1 5 を介して前記二酸化炭素  
1 5 を少なくとも大気圧以上に加圧し、またヒータ 1 2 を介して前記水を 3 0 °C ~ 4 0 °C に加熱し、同時に攪拌子 1 0 を作動して電解液を攪拌し、その酸性濃度と温度分布を一様化する。

そして、電解液の酸性濃度を陽極酸化皮膜形成  
2 0 に十分な pH 3 ~ 4 に形成したところで、被処理部材 3 に正電流を通電し、該被処理部材 3 を電解液と酸化反応させ、その素地表面に陽極酸化皮膜を形成する。

被処理部材 3 に陽極酸化皮膜を形成後、例えば  
2 5 開閉弁 1 8 を開弁し、電解槽 1 内の電解液を貯留タンク 1 9 へ移動し、前記使用後の電解液を貯留タンク

ク 1 9 に一時的に貯留するとともに、電解槽 1 の内部を降圧かつ空状態にする。

5 この場合、開閉弁 1 8 の代わりに開閉弁 3 8 を開弁し、処理後の電解液を下水へ排水することも可能である。そのようにしても、開閉弁 3 8 を開弁によって電解液の圧力が低下し、水に対する二酸化炭素の溶解度が低下し、その酸性濃度が低下するから、排水による環境汚染等の心配がなく、特別な中和設備を要することなく処理できる。

1 0 この後、被処理部材 3 と陰極部材 4 とを電源装置から切り離し、これらを電解槽 1 から一旦回収し、電解槽 1 を水洗い等で清浄し乾燥後、該電解槽 1 に、触媒物質生成源である塩化パラジウム ( $\text{PdCl}_2$ ) の水溶液からなる所定量の触媒担持溶液 3 9 を収容する。

1 5 そして、蓋体 2 を装着し、電解槽 1 の上部に酸化皮膜形成後の被処理部材 3 を、電源装置から切り離して吊り下げる。

2 0 この状況の下で給水源 8 から蒸留水 4 0 を電解槽 1 に供給し、該蒸留水 4 0 に触媒担持溶液 3 9 を混合するとともに、該蒸留水 4 0 中に前記被処理部材 3 を浸漬する。この状況は第 6 図のようである。

2 5 この状況の下でガス容器 1 3 から二酸化炭素を電解槽 1 へ供給し、またヒータ 1 2 を加熱して、前記二酸化炭素を蒸留水 4 0 に溶解し、電解槽 1 内に  $\text{pH}$  3 程度の高圧炭酸水 4 1 を生成する。

この場合、例えば前記貯留タンク 19 内の電解液をヒータ 20 で加熱し、該電解液を二酸化炭素と水に分解し、該二酸化炭素と水をリターンパイプ 22、23 を介して加圧ポンプ 13 と電解槽 1 へ還流し、  
5 前記二酸化炭素を加圧ポンプ 13 で加圧して電解槽 1 へ供給すれば、それらの再利用を図れ、そのようにして貯留タンク 19 を空状態にする。

このように実施形態では、高圧の二酸化炭素を蒸留水 40 に溶解しているから、二酸化炭素の溶解度を大きく確保でき、所定濃度の炭酸水を速やかに得られ、この高圧炭酸水 41 に塩化パラジウムが速やかに溶解して、触媒物質であるパラジウムによる触媒担持を行なう。

この状況は第 7 図のようで、実施形態では電解槽 1 内を 10 MPa、80℃に設定し、この状況の下で被処理部材 3 を高圧炭酸水 41 に 12 時間浸漬し、酸化皮膜上にパラジウムを触媒担持した。

このように、この実施形態は塩化パラジウムを高圧炭酸水 41 に溶解し、従来のように塩化パラジウムをアセトンやエタノール等の有機溶媒に溶解して触媒担持する不合理がないから、これを容易かつ安価に行なえ、前記触媒担持の生産性を向上できる。

しかも、前記炭酸水に酸化皮膜形成後の被処理部材 3 を浸漬しても、酸化皮膜が侵食される心配がないから、前記触媒担持を安全に行なえる。

その際、被処理部材 3 の酸化皮膜は、高圧炭酸水

4 1 に長時間浸漬されて水和物が形成され、該水和物が酸化皮膜の細孔を閉塞して封孔処理し、または封孔処理と同様な作用を行なう。

5 一方、この実施形態は、触媒担持を高圧下で行なっているから、触媒物質が酸化皮膜に高効率に浸透し、触媒担持を高精度かつ能率良く行なえ、触媒担持の品質の向上と生産性の向上を図れる。

1 0 また、この実施形態は、前記炭酸水を高圧炭酸水としているから、触媒担持溶液を所定の酸性濃度に速やかに調製できるとともに、前記触媒担持の高圧環境を高圧炭酸水で形成することで、例えば超臨界二酸化炭素のみの高圧環境設定に比べ、比較的簡単に環境設定できる

1 5 この場合、前記炭酸水には塩化パラジウムに由来する  $\text{Pd}^{2+}$  や  $\text{Cl}^-$  の他に、炭酸水に由来する  $\text{H}^+$  と  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  のイオンが存在するため、電解を用いた電解担持も可能である。

2 0 前記触媒担持後、開閉弁 18 を開弁し、電解槽 1 内の電解液を貯留タンク 19 へ移動し、該電解槽 1 の内部を常圧に降圧して空状態にし、触媒担持後の被処理部材 3、つまり触媒担体を回収可能にする。この状況は第 8 図のようである。

2 5 また、貯留タンク 19 内へ移動した使用液は、常圧に降圧されて触媒担持溶液 39 と炭酸水に戻り、該炭酸水は水と二酸化炭素に分離し、このうち二酸化炭素はリターンパイプ 23 を介して再利用可能に



なり、また水は開閉弁 30 を開弁し下水道へ排水することで、触媒担持溶液 39 から触媒物質、つまりバナジウムが回収される。

5           このように、この実施形態は触媒担持に供した二酸化炭素と高価な触媒物質を回収し再利用できるから、この種の触媒担持を合理的かつ効率良く行なえ、その生産性を向上できる。

10           また、この実施形態は酸化皮膜形成装置をそのまま触媒担持に利用できるから、酸化皮膜形成装置を活用して、設備費の低減とその設置スペースのコンパクト化を図れる。

          この後、前記回収した触媒担体を 300℃で3時間焼成し、硬質な触媒層を得た。

#### 15           産業上の利用可能性

          このように本発明の陽極酸化法および酸化チタン皮膜の製造方法並びに触媒の担持方法は、強酸性若しくは強塩基性の電解液の使用を廃し、電解液として安価で排水処理が容易な炭酸水を使用し、また簡単な方法で酸化皮膜の封孔処理を制御でき、酸化皮膜の染色や触媒担持を合理的かつ容易に行なえとともに、母材を侵食することなく安全かつ確実に触媒担持でき、例えばアルミニウムやチタンの陽極酸化並びにアルマイト表面の触媒担持に好適である。

## 請求の範囲

1. 処理槽（１）に收容した電解液中で被処理部材（３）を陽極として電解し、前記被処理部材（３）の表面に酸化皮膜を生成する陽極酸化法において、前記電解液に、所定量の水（７）に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用し、前記電解液を所定の圧力および温度に設定するとともに、前記電解液に酸化皮膜の封孔抑制イオンを混入させることを特徴とする陽極酸化法。

5

1 0
2. 前記酸化皮膜生成と、該酸化皮膜の封孔処理と、該酸化皮膜の封孔抑制処理とを同時に実行させる請求項１記載の陽極酸化法。

1 5
3. 前記封孔抑制イオンを介して、前記酸化皮膜の封孔処理を制御可能にする請求項１記載の陽極酸化法。

2 0
4. 前記封孔および封孔抑制処理した酸化皮膜を前記電解液中に所定時間浸漬し、酸化皮膜の陽極酸化法細孔を拡張調製可能にする請求項１記載の陽極酸化法。

2 5
5. 前記封孔および封孔抑制処理した酸化皮膜の細孔に、所定の染料を析出し若しくは吸着させ、または所定の触媒種を担持させる請求項記載の陽極酸化法。

6. 前記触媒種が粉末状のチタンまたはチタン合金である請求項5記載の陽極酸化法。
7. 超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を電解液として使用する請求項1載の陽極酸化法。
- 5
8. 処理槽(1)に収容した電解液中でチタンまたはチタン合金を陽極として電解し、前記チタンまたはチタン合金の表面に酸化チタン皮膜を形成する酸化チタン皮膜の製造方法において、前記電解液に、所定量の水に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用することを特徴とする酸化チタン皮膜の製造方法。
- 1 0
9. 超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を、電解液として使用する請求項8載の酸化チタン皮膜の製造方法。
- 1 5
- 1 0. 被処理部材(3)の酸化皮膜を触媒物質を含む触媒担持溶液(39)に接触し、前記酸化皮膜表面に触媒を担持させる触媒の担持方法において、前記触媒担持溶液(39)を、触媒物質を含む炭酸水で形成したことを特徴とする触媒の担持方法。
- 2 0
- 1 1. 前記触媒担持を高圧下で行なう請求項10記載の触媒の担持方法。
- 2 5

- 1 2 . 前記炭酸水を高圧炭酸水（４１）とした請求項  
１０記載の触媒の担持方法。
- 1 3 . 前記高圧の触媒担持溶液（３９）を降圧して炭  
酸水と触媒物質に分離し、これらから二酸化炭  
素と触媒物質とを回収する請求項１０記載の  
5 触媒の担持方法。
- 1 4 . 前記炭酸水から分離した水を排水可能にする請  
求項１０記載の触媒の担持方法。

## 補正書の請求の範囲

[2004年9月28日 (28.09.04) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲 4, 5, 7, 9 は補正された；  
他の請求の範囲は変更なし。]

1. 処理槽（１）に收容した電解液中で被処理部材（３）を陽極として電解し、前記被処理部材（３）の表面に酸化皮膜を生成する陽極酸化法において、前記電解液に、所定量の水（７）に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用し、前記電解液を所定の圧力および温度に設定するとともに、前記電解液に酸化皮膜の封孔抑制イオンを混入させることを特徴とする陽極酸化法。  
5
2. 前記酸化皮膜生成と、該酸化皮膜の封孔処理と、該酸化皮膜の封孔抑制処理とを同時に実行させる請求項１記載の陽極酸化法。  
10
3. 前記封孔抑制イオンを介して、前記酸化皮膜の封孔処理を制御可能にする請求項１記載の陽極酸化法。  
15
4. （補正後）前記封孔および封孔抑制処理した酸化皮膜を前記電解液中に所定時間浸漬し、酸化皮膜の極酸化法細孔を拡張調製可能にする請求項１記載の陽極酸化法。  
20
5. （補正後）前記封孔および封孔抑制処理した酸化皮膜の細孔に、所定の染料を析出し若しくは吸着させ、または所定の触媒種を担持させる請求項１記載の陽極酸化法。  
25

6. 前記触媒種が粉末状のチタンまたはチタン合金である請求項5記載の陽極酸化法。
7. (補正後) 臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を電解液として使用する請求項1記載の陽極酸化法。
8. 処理槽(1)に收容した電解液中でチタンまたはチタン合金を陽極として電解し、前記チタンまたはチタン合金の表面に酸化チタン皮膜を形成する酸化チタン皮膜の製造方法において、前記電解液に、所定量の水に加圧二酸化炭素を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を使用することを特徴とする酸化チタン皮膜の製造方法。
9. (補正後) 超臨界または亜臨界二酸化炭素に水を溶解して生成した所定酸性濃度の炭酸水を、電解液として使用する請求項8記載の酸化チタン皮膜の製造方法。
10. 被処理部材(3)の酸化皮膜を触媒物質を含む触媒担持溶液(39)に接触し、前記酸化皮膜表面に触媒を担持させる触媒の担持方法において、前記触媒担持溶液(39)を、触媒物質を含む炭酸水で形成したことを特徴とする触媒の担持方法。
11. 前記触媒担持を高圧下で行なう請求項10記載の触媒の担持方法。

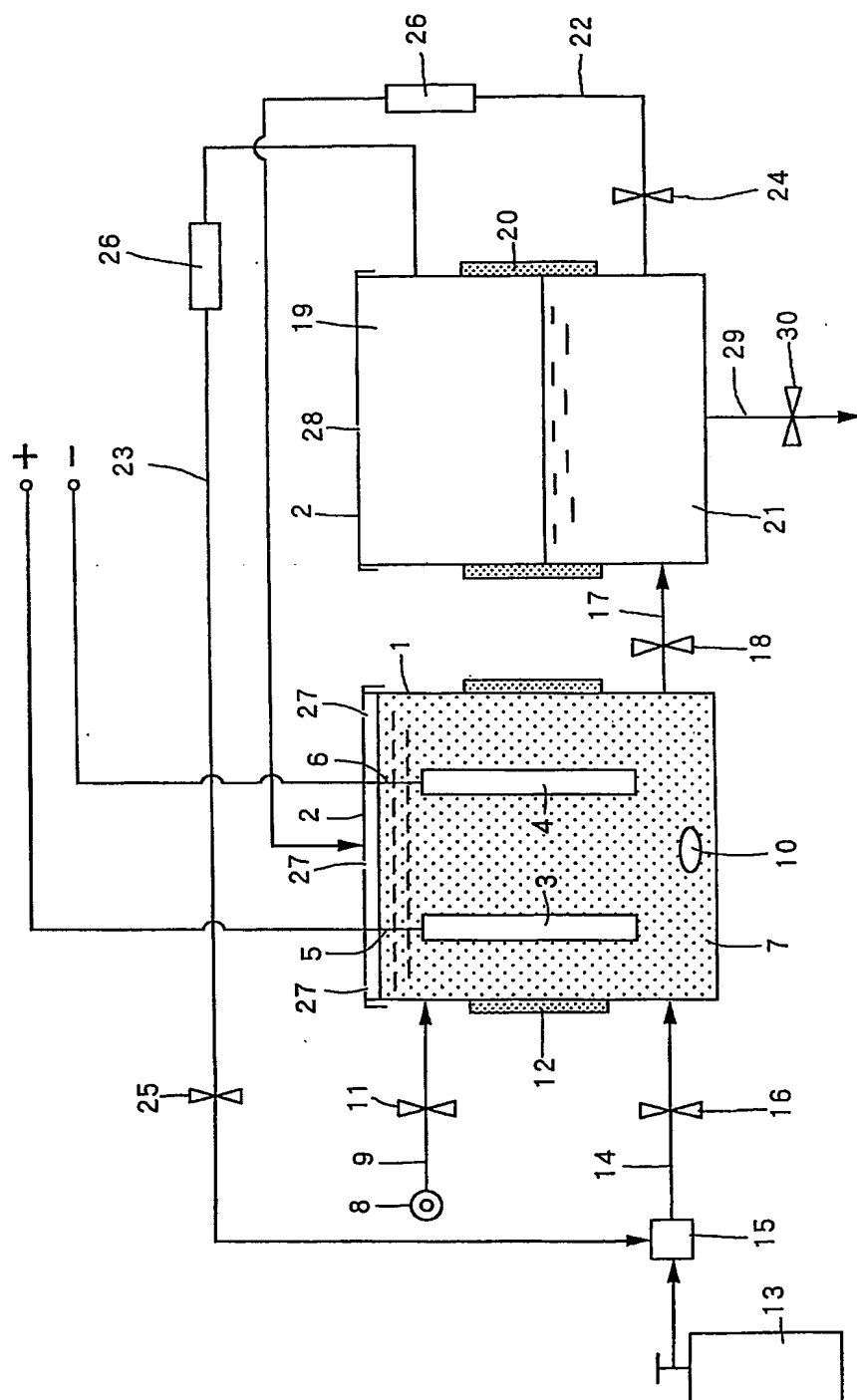
- 1 2 . 前記炭酸水を高圧炭酸水（４１）とした請求項  
１０記載の触媒の担持方法。
- 1 3 . 前記高圧の触媒担持溶液（３９）を降圧して炭  
酸水と触媒物質に分離し、これらから二酸化炭  
5 素と触媒物質とを回収する請求項１０記載の  
触媒の担持方法。
- 1 4 . 前記炭酸水から分離した水を排水可能にする請  
求項１０記載の触媒の担持方法。

## 条約 19 条に基づく説明書

1. 本願明細書の第 3 2 頁第 2 1 行目の請求項 4 の記載中、「記載の陽」とあるのを、「記載の陽極酸化法。」と訂正した。
2. 本願明細書の第 3 2 頁第 2 5 行目の請求項 5 の記載中、「項記載の陽極酸化法。」とあるのを、「項 1 記載の陽極酸化法。」と訂正した。
3. 本願明細書の第 3 3 頁第 5 行目の請求項 7 の記載中「して使用する請求項 1 載の陽極酸化法。」とあるのを、「して使用する請求項 1 記載の陽極酸化法。」と訂正した。
4. 本願明細書の第 3 3 頁第 1 6 行目の請求項 9 の記載中、「して使用する請求項 8 載の酸化チタン皮膜の製」とあるのを、「して使用する請求項 8 記載の酸化チタン皮膜の製」と訂正した。

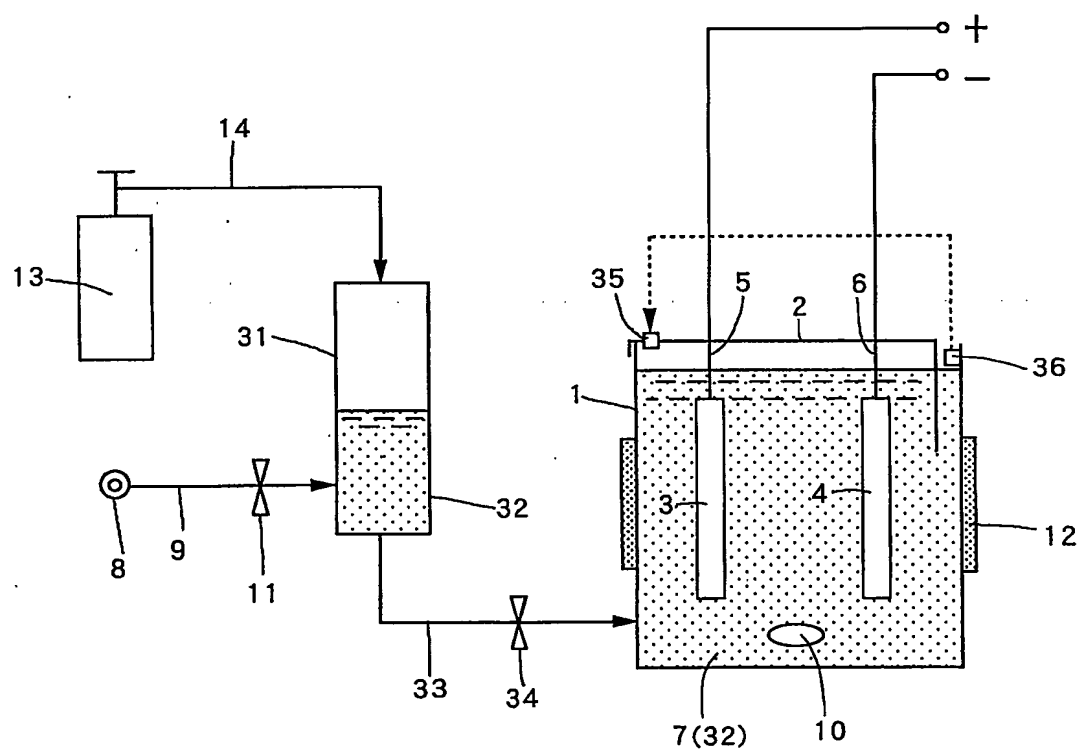


第1図

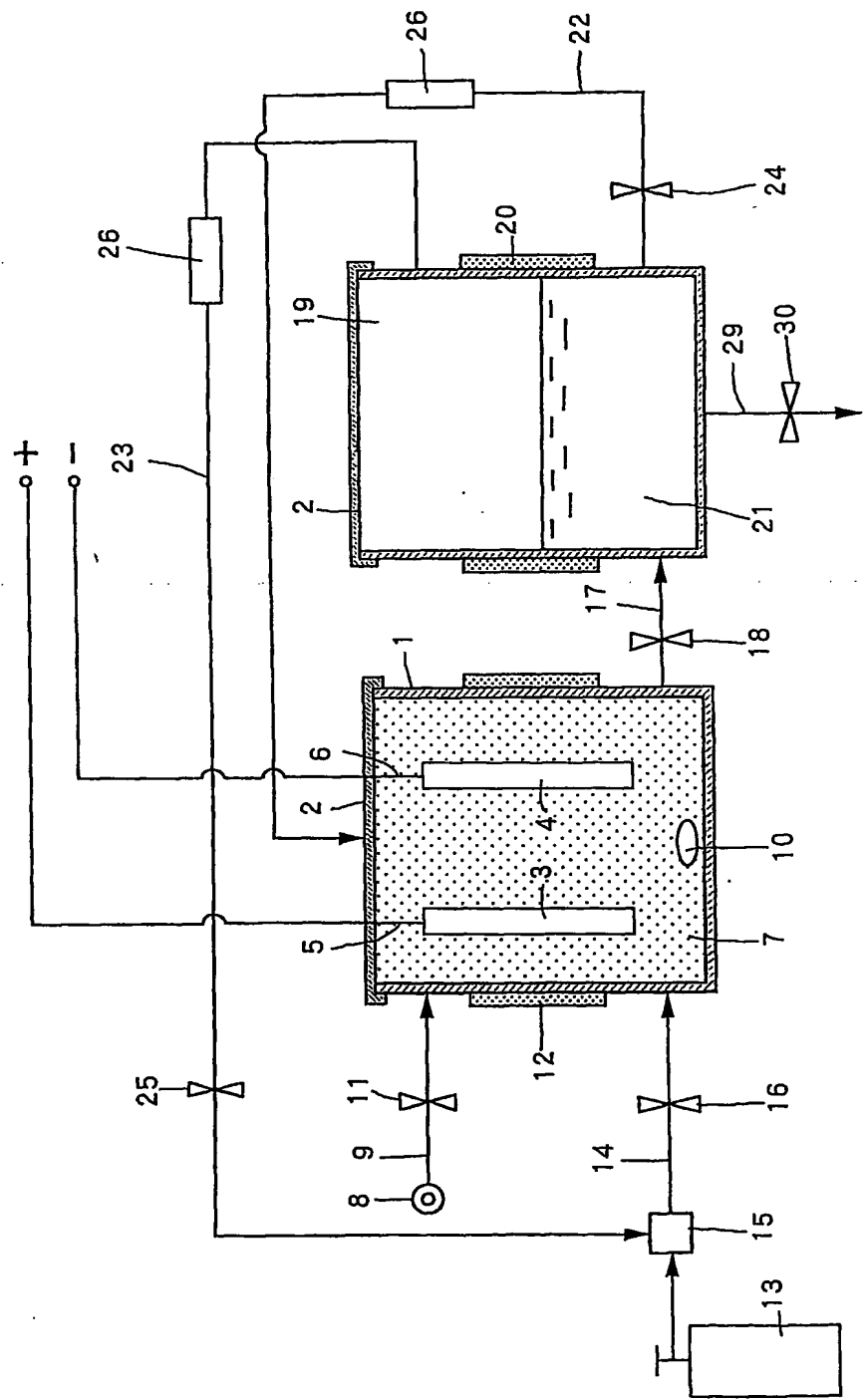


2/7

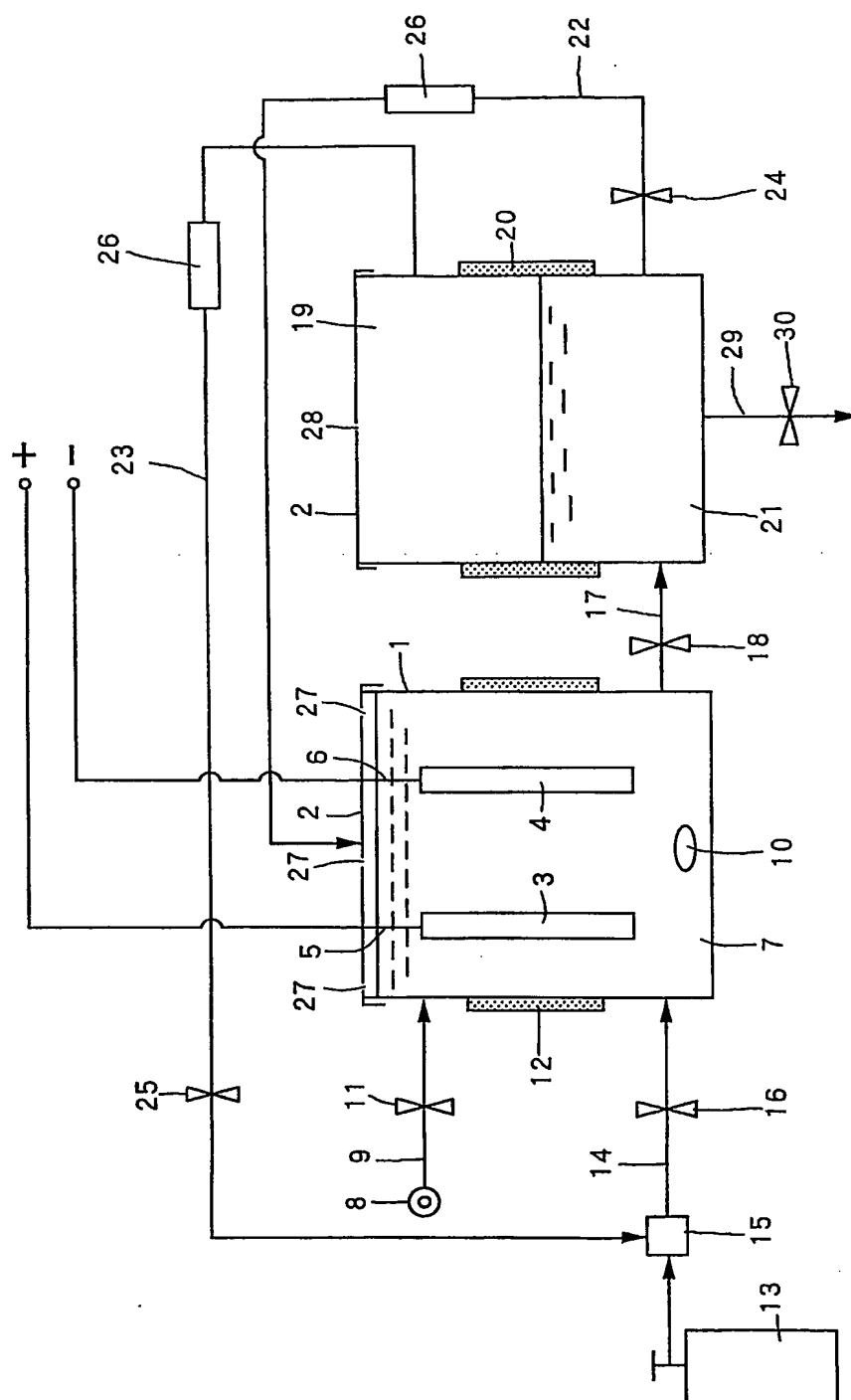
第2図



第3図

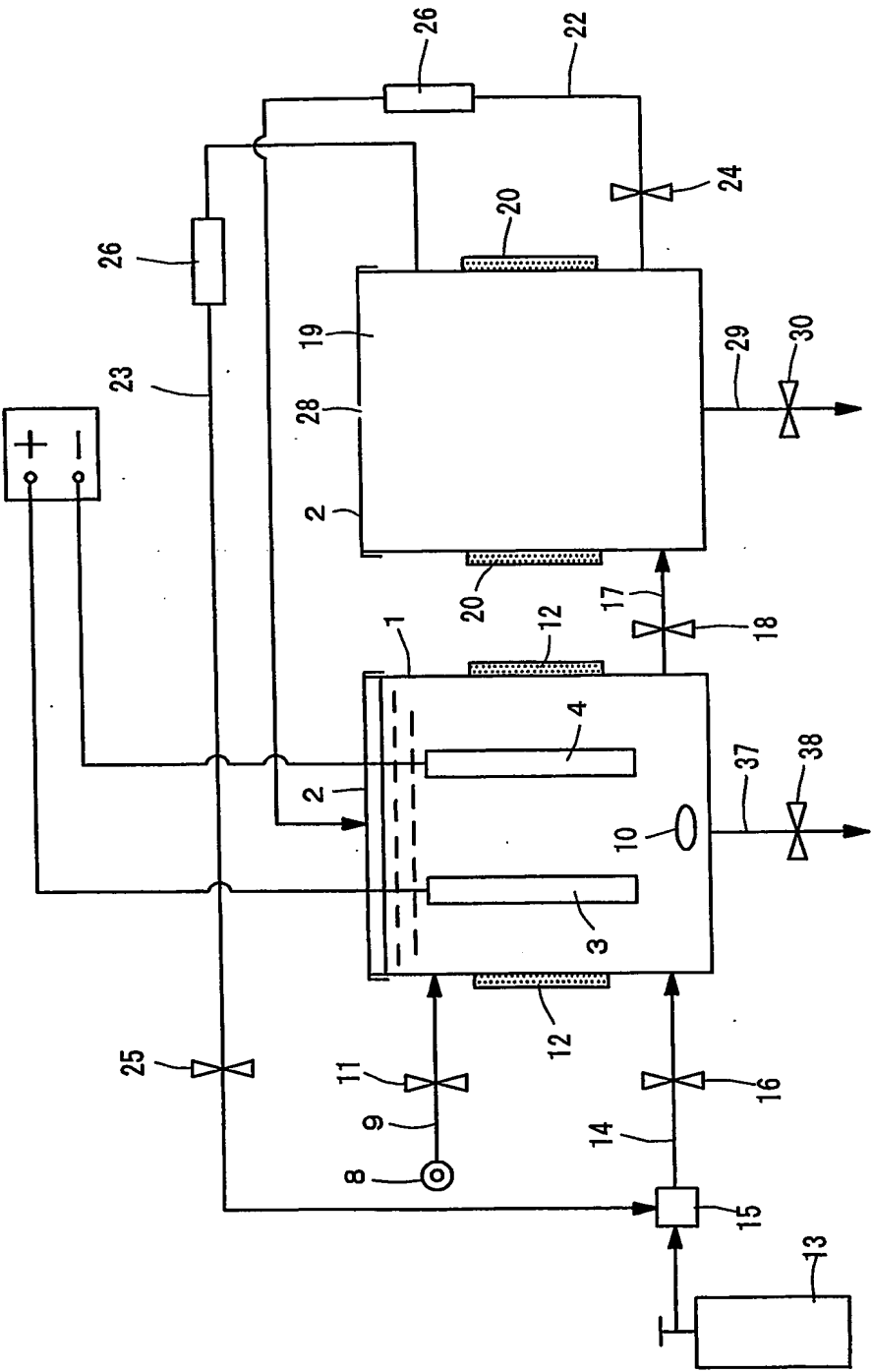


第4図



第5図

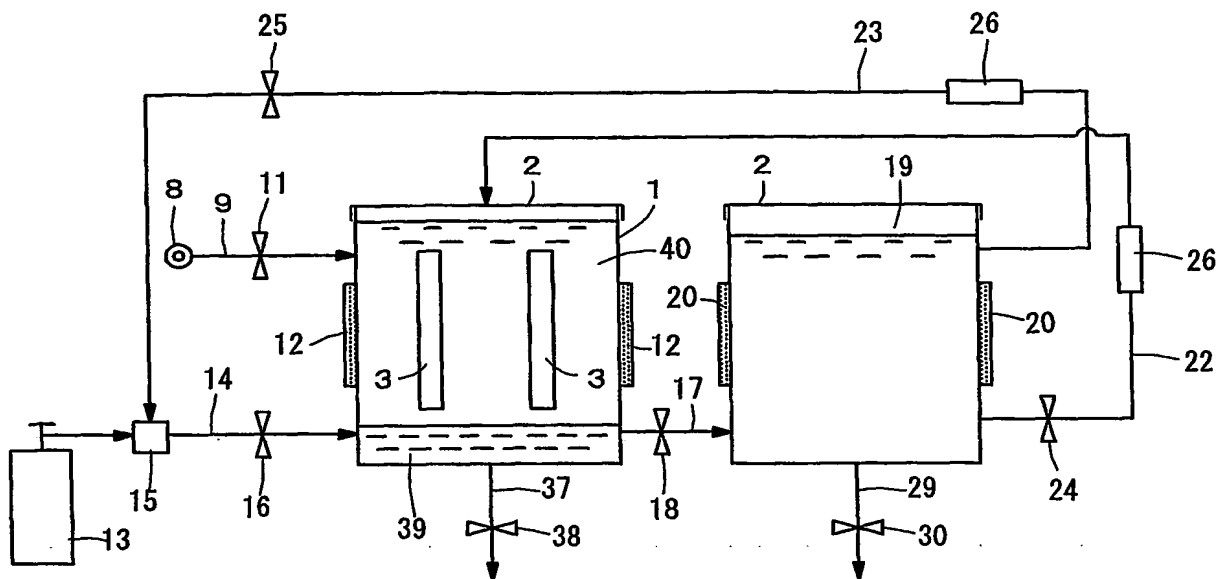
陽極酸化



6/7

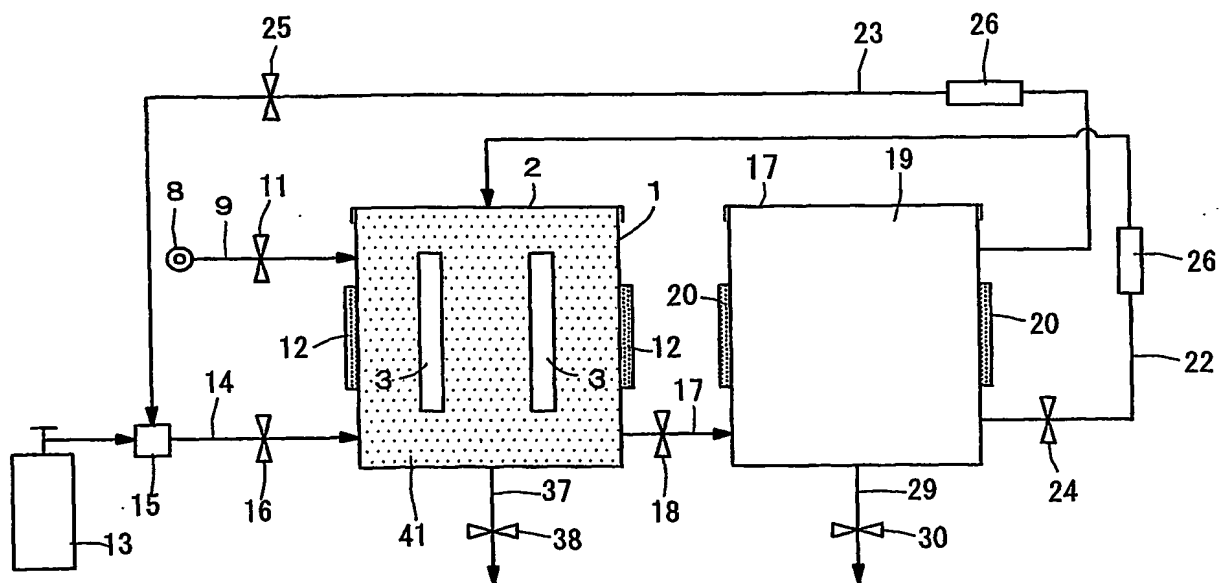
第6図

## 触媒担持前



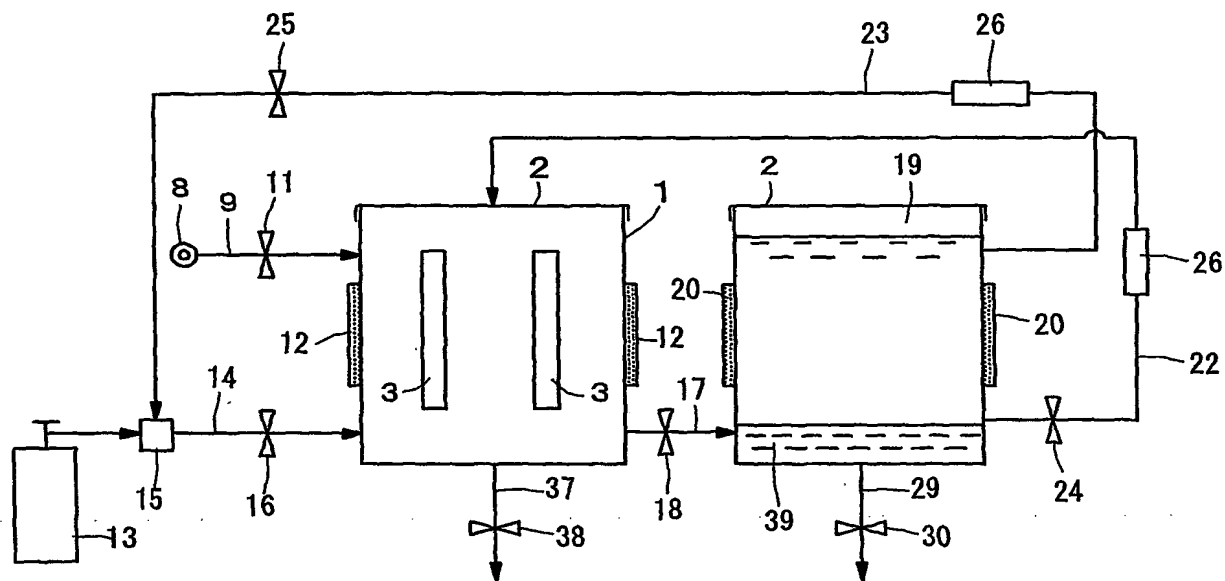
第7図

## 触媒担持中



第8図

触媒担持後



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006099

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C25D11/06, 11/18, 11/26, B01J37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C25D11/06, 11/18, 11/26, B01J37/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 49-000134 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 05 January, 1974 (05.01.74), Full text (Family: none)	1-14
A	JP 08-041686 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Full text (Family: none)	1-14
A	JP 63-069999 A (Mitsubishi Electric Corp.), 30 March, 1988 (30.03.88), Full text (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 August, 2004 (16.08.04)Date of mailing of the international search report  
07 September, 2004 (07.09.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006099

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 03/054253 A1 (Hideo YOSHIDA), 03 July, 2003 (03.07.03), Full text & JP 2003-183888 A	1-14
A	JP 62-297497 A (Fujisash Co., Ltd.), 24 December, 1987 (24.12.87), Page 3, upper left column, lines 3 to 9. (Family: none)	1-9
A	JP 2001-303296 A (Kabushiki Kaisha Nakakane), 31 October, 2001 (31.10.01), Claim 3 (Family: none)	5, 6, 10-14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C25D 11/06, 11/18, 11/26, B01J37/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C25D 11/06, 11/18, 11/26, B01J37/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 49-000134 A (住友軽金属工業株式会社) 1974. 01. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	J P 08-041686 A (古河電気工業株式会社) 1996. 02. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	J P 63-069999 A (三菱電機株式会社) 1988. 03. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 08. 2004

国際調査報告の発送日

07. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大畑 通隆

4E

3232

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	WO03/054253 A1 (吉田英夫) 2003. 07. 03, 全文 & JP 2003-183888 A	1-14
A	JP 62-297497 A (不二サッシ株式会社) 1987. 12. 24, 第3頁左上欄第3行~同頁左上欄第9行 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-303296 A (株式会社中金) 2001. 10. 31, 【請求項3】 (ファミリーなし)	5, 6, 10-14